1990-301271 [40] AN WPIDS DNC C1990-130132 4,4-Di hydroxy-3-di phenyl- P-terphenyl deriv. - useful as monomer for preparing organic macro-molecular cpds. with high performance, as modifiers, etc.. DC A23 A41 A60 E14 (SANK-N) SANKO KAIHATSU KAGAKU; (SEKI) SEKISUI CHEM IND CO PA LTD CYC PΙ JP 02212449 A 19900823 (199040)* JP 2520955 B2 19960731 (199635) 12 JP 02212449 A JP 1989-34584 19890213; JP 2520955 B2 JP ADT 1989-34584 19890213 JP 2520955 B2 Previous Publ. JP 02212449 PRAI JP 1989-34584 19890213 AN 1990-301271 [40] WPIDS 02212449 A UPAB: 19970502 AB 4,4''-dihydroxy-3-diphenyl-p-terphenyl deriv. of formula (I) is new, where each R1-2=identical or different CH3-, CH3C(O)- or H(OR')n, R'= alkylene and n=an integer of at least O. USE/ADVANTAGE - Provides 4,4''-dihydroxy-3,3''-diphenyl-p-terphenyl derivs. useful as monomers for preparing organic macromolecular cpds. with a high performance and as modifiers for conventional macromolecular cpds. and polyesters with heat, weather and solvent resistance, fire retardancy, mechanical strength, melt anisotrophy and mouldability consisting of the terphenyl useful as resins for paints, mouldings and fibres. @(11pp DWg.No.0/0)@

This Page Blank (uspto)

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-212449

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

匈公開 平成 2年(1990) 8月23日

39/15 C 07 C

6761-4H 7419-4H 7419-4H×

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

会発明の名称

4, 4"ージヒドロキシー3ーフエニルーローターフエニル誘導体 及びポリエステル

> 願 平1-34584 20特

22出 願 平1(1989)2月13日

. . .

@発 明 者 明 @発 者

須 大 Ш 土

信 和 夫 大阪府堺市中百舌鳥町6丁998番地の3

明 者 @発

仁 木

査 博 大阪府三島郡島本町百山2番2号

明 @発 者 Ш 真

大阪府高槻市松原町12番3号

勿出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

の出 随 株式会社三光開発科学

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号

研究所

個代 理 人

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

##

1. 発明の名称

4.4"- ジヒドロキシ-3- フェニル-p- ターフェ ニル誘導体及びポリエステル

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(1)

$$R_10 \longrightarrow 0R_2 \longrightarrow (1)$$

式中、RiおよびRaはそれぞれCHa-、CHaC-

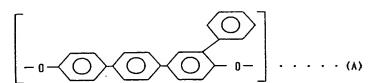
およびH-(OR'ナ。

R'はアルキレン基を示し、n は 0 または 1以上の整数を示す

からなる群より選ばれた基を示し、R1とR2は同一 であっても異なってもよい

で表される4.4"- ジヒドロキシ-3- フェニル-p-ターフェニル誘導体。

2. 式(A)



で示される構造単位を有するポリエステル。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は4.4"- ジヒドロキシ-3- フェニル-p-ターフェニル誘導体と、その化合物を構成成分と して製造されたポリエステルに関する。

本発明によって提供される新規な化合物は、高 性能の有機高分子化合物のモノマーとして、又従 来の高分子化合物の添加剤として優れた改質能を 有するものとして、極めて注目されるものである。

また、その化合物を構成成分として得られる高 分子化合物の一例であるポリエステルは、 具体的 には、高度の耐熱性と成型性を有する塗料。成型 品又は繊維用の樹脂として有用である。

(従来の技術)

テレフタル酸、イソフタル酸又は炭酸などの二 塩素酸とピスフェノールA(2.2-プロピリデン-4.4'-ピフェノール)、ピスフェノールS(4.4'- ジヒ ドロキシジフェニルスルホン)又は4.4'- ジヒド ロキシピフェニルなどの芳香族ドロキシ化合 物との重縮合体はポリアリレートないしは全芳香族ポリエステルと称され、既に実用化されていが ラヒドロキシ安息香酸の単独重縮合体である。 ラヒドロキシ安息香酸の単独重縮合体であり強ポリエステルは極めて高い性と機械的な成 を有する事が既に知られてはいたが、実際的な成 型加工が困難なために、広く実用化される事はなかった。

しかし、最近になって、パラヒドロキシ安息香酸に重縮合体の融点を低下させるような成分を適当な割合で共重合させると、溶融時に異方性 (サーモトロピック液晶性)を示して、成型加工が容易になるばかりでなく、流動方向に高分子鎖が配向するので、高い弾性率と機械的強度をもったポ

リエステルの得られる事が見出された。そして. これら溶融異方性のポリエステルの実用化はよう やく緒についたばかりであって、今後の技術的な 発展が期待されるところである。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は耐熱性及び機械的強度がすぐれ、 溶融異方性を有し、成型加工性のよい高分子化合物が得られる。その構成成分としての4、4"- ジヒ ドロキシ-3- フェニル-p- ターフェニル誘導体と ポリエステルを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の4,4"- ジヒドロキシ-3- フェニル-p-ターフェニル誘導体は、一般式 (1)

$$R_1O \longrightarrow OR_2 \cdots (I)$$

式中、R,およびR,はそれぞれCH,-, CH,C-|| | 0

および州一(OR'ナ,

(R' はアルキレン基を示し、n は 0 または) 1以上の整数を示す

からなる群より選ばれた基を示し、R₁とR₂は同一であっても異なってもよい

で表され、そのことにより上記目的が達成される。 また、本発明のポリエステルは、式(A)

で示される構造単位を有し、そのことにより上記目 的が達成される。

本発明の一般式 (I) で表される化合物は、具体的には4,4°-ジヒドロキシ-3-フェニル-p-タ

-フェニル、4,4"- ジメトキシ-3- フェニル-p-ターフェニル、4,4"- ジアセトキシ-3- フェニル -p- ターフェニル、ジ (ヒドロキシアルキル) 化 4,4"- ジヒドロキシ-3- フェニル-p- ターフェニ ル等である。

下式(II)で表される4.4°- ジメトキシ-3- フェニル-p- ターフェニル(以下PT-OMeと略す)は

Ni触媒(たとえば NiCl。(dppp)) (dppp:bis(diphenylphosphino)propane) の共存下, グリニャールカップリング反応を行うとこにより得ることができる。

特開平2-212449 (3)

PT-OMeをBBrsまたはHBr と反応させて4.4"- ジ ヒドロキシ-3- フェニル-p- ターフェニル (以下 PT-OH と略す) が得られる (下式 (皿))。

· · · · (II)

上記PT-OH を無水酢酸と反応させて4.4°- ジアセトキシ-3- フェニル-p- ターフェニル (以下PT-OAc と略す) が得られる(下式 (IV))。

上記PT-OH を、ヒドロキシアルキル化剤と適当な触媒又は酸捕獲剤の共存下で反応させてジ(ヒドロキシアルキル)化-PT-OHが得られる。ここで、アルキル基は低級アルキル基が好ましく、エチル基又はプロビル基がより好ましく、直鎖状又は分

岐していてもよい。

例えば、PT-OH を、ヒドロキシエチル化剤、例えばエチレンカーポネート、エチレンオキシド又は2-ハロエタノールと適当な触媒又は酸捕獲剤の共存下で反応させてジ(ヒドロキシエチル)化-PT-OH (以下PT-EO と略記する)が得られる。

また同様にPT-OH を、ヒドロキシブロピル化剤、例えばプロピレンカーポネート、プロピレンオキシド、又は2-ハロプロパノールと適当な触媒又は酸捕獲剤の共存下で反応させて、ジ(ヒドロキシブロピル)化-PT-OH(以下PT-PO と略記する)が得られる。

それらの反応式を次に示す。

(反応式(3)及び(6)で X はハロゲン原子。 A は酸捕獲剤を表わす)

(1)式の反応は通常不活性溶媒中でPT-OH と 2 モル以上のエチレンカーポネートとを触媒の共存下に加熱することにより行われる。(2)式の反応は、通常不活性溶媒中でPT-OH と 2 モル以上のエチレンオキシドとを密閉反応器中で触媒(有機又は無

応) の発生が大きい。これに対して、(1)式、(4)及び(5)式の反応は反応速度が早く、付加モル数の制御も容易で、特にm=n=1 であるPT-EO すなわち次式(I b)

で表される化合物の製造に適している。

本発明のポリエステルは、上記化合物 (I) を 構成成分とし、(A) 式で表される構造単位を有す るものである。すなわち、本発明のポリエステル

上記 6 種の反応において、②式の反応はエチレンオキッドの付加モル数の制御が困難であり③式 及び⑥式の反応は反応速度が遅く、副反応(特に

X-CH₂CH₂OH, X-CH₂CH₂OH の閉環又は自己重合反

は、ジヒドロキシ化合物とジカルボン酸の2者、またはこの2者とは合物とジカルボン酸を主たる構成のでは、上式(I)で表されるのではにおいて、上式(I)で表される四環式の方を抜いてものでは、一定にはいる。上記では、一定にはいるは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。というでは、一定にはいる。

上記一般式 (I) 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、レゾルシン、ヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ブロモヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン (2,5-ジヒドロキシピフェニル), メトキシヒドロキシピフェニル、4,4'- ジヒドロキシピフェニル、4,4'- ジヒドロキシパフェニルエーテル、

4.4'- ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4.4'- ジヒドロキシジフェニルスルホン、4.4'- ジヒドロキシジフェールスルホン、1.1-ジ (4-ヒドロキシフェノールA、1.1-ジ (4-ヒドロキシフェノキシ) エタン、1.4-ジヒドロキシナフタレン、又は2.6-ジヒドロキシナフタレンなどが挙げられる。

上記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸の金属塩、4.4'-ジカルボキシピフェニル、4.4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4.4'-ジカルボキシジフェニルカルファイド、4.4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4.4'-ジカルボキシマンソフェノン、1.2-ピス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、1.4-ジカルボキシナフタレン又は2.6-ジカルボキシナフタレンなどが挙げられる。

上記芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、メタヒドロキシ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、3-グロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブロモ-4-

ヒドロキシ安息香酸, 3-メチル-4- ヒドロキシ安息香酸, 3-フェニル-4- ヒドロキシ安息香酸, 3-メトキシ-4- ヒドロキシ安息香酸, 4-ヒドロキシ-4-カルボキシピフェニル又は2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレンなどが挙げられる。

上記脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブチレングリコール等の一般式HO-(CH₂)。-OH (n は 2 ~10の整数) で表されるアルキレングリコール、プロピレン-1.2- ジオール、ブタン-1.3- ジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

上記脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の一般式HOOC-(CH₂)。-COOH (n は 0 ~10の整数)で表されるジカルボン酸、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソープロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、ブロム基等のハロゲン基等で置換された脂肪族ジカル

ボン酸などが挙げられる。

これらの各構成成分のうちで芳香族ジカルボン 酸や芳香族ヒドロキシカルボン酸を多く重縮合す ると結晶性、耐熱性にすぐれた高強度のポリエス テルが得られ、脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ヒド ロキシカルボン酸を多く重縮合すると耐熱性は少 し低下するが柔軟なポリエステルが得られる。

節は構成成分のジヒドロキシ化合物とジカルボン 酸のモル比の調節によっても可能であるが、これ は分子量の比較的に低い場合に良い結果が得られ る。分子量の高い範囲では、重縮合体の溶融粘度 を目安にしながら反応を行って分子量の大きさを 調節する方法がとられる。

本発明のポリエステルの構成成分に前述の高結 晶性の化合物(I)が組み込まれると、重縮合体 は溶融異方性になることが多い。溶融異方性になることが多い。溶融異方性になる。 常の偏光顕微鏡を用いる偏光技術で確認し得る。 更に具体的には、加熱ステージ上に1ミリメート ル以下の厚さに調製された試験片を置き、窒素 囲気下で5℃/分の昇温速度で加熱していき、偏 光子を直交させた状態の偏光顕微鏡で40倍、もし くは100 倍の倍率で観測することにより容易に確 認することができる。

本発明のポリエステルには、その実用性を損な わない範囲で、耐熱性、剛性等の向上のために、 ガラス繊維、炭素繊維、ウィスカー、ウオラスト ナイトなどの強化材を加えてもよい。また、結晶 化促進剤として、タルク、硫酸パリウム、アルミナ、酸化珪素などの無機物、ステアリン酸サナトリウム、パルミチン酸パリウム、パルミチン酸パリウム、パルミチン酸がリウム、パルミチンの高級脂肪酸塩、ベンジルアルコートの有機化合物、あるポリトル、ベンフェリエチャンファンションに、ボロンスーシクロへは対したが、カーシャンジメタノールテレフトはいいのなど公知を加えてもよい。ないのないのなどの安定剤や難熱剤、帯電防止剤、離型剤など所望に応じて加えてもよい。

本発明のポリエステルは、各種成形品の成形材料として最適である。また、フィルム、繊維、接着剤や塗料などに使用することもできる。さらに、本発明のポリエステルは、他の熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーポネート、ポリスルフォン、ポリエステル等と混合し、あるいはゴム成分と混合してその性質を改質して使用してもよい。

マグネティックスターラで握拌し、少し加熱すると溶解した。これにNiCl₂(dppp) 0.11gを加えた。系は赤色透明溶液となり、等圧ロートに先のグリニャール試薬を定量的に移した。約30分かけてこのグリニャール試薬を満下したが、系内の様子は満下に伴い、赤色透明溶液→黄色透明溶液→黄色透明溶液(折出物あり)→褐色不透明溶液(同左)と変化した。全量滴下した後、80℃のウォーターバスにより加熱し、遠流下で15時間反応を行った。

反応混合物を冷却後、吸引濾過し、THF で洗い、 さらに水洗した後、100 ℃で約2時間減圧乾燥し て白色の結晶21.8g(59mmol)を得た。この白色 結晶は触点が194 ℃、元素分析値は次の通りであった。

元素分析值

C(%) H(%) 例定值 84.65 5.29

(C26H22O2として)

また、第1図に示したこの結晶のNujol 法によ

(実施例)

次に、本発明を実施例に基づいて説明する。 なお、NiCl,(dppp) は、熊田ら、Bulletin of the Chemical Society of JAPAN 49(7), 1958 -1969 (1976) を参考にした。

実施例1

等圧ロート、ジムロート型冷却器を備えた300 ㎡三ツロフラスコにグリニヤール用マグネシウム3.16g(130mmol)をとり、真空下、ドライヤーで加熱して活性化させた。系内を窒素雰囲気とし、等圧ロートより上記化合物(a)28.94 g(110mmol)の50㎡テトラヒドロフラン(THF) 溶液を約1㎡ 湾下した。マグネティックスターラーチップで提件を行ったが、反応が進行しにくかったので、よう素をスパチュラにひとさじ程度加え、反応を開始させた。約1時間かけてTHF 溶液全量を滴下した後、さらに3時間提供し、反応を続けた。

等圧ロート、ジムロート型冷却器を備えた別の500 ml 三ツロフラスコを窒素雰囲気とし、上記化合物(26.31 g (100mmol) 及びTHF150mlを入れ、

る赤外線吸収スペクトル及び第2図に示した'H-NNRスペクタルより、このものがPT-GMeであることが同定された。

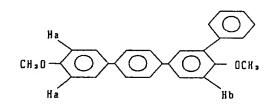
'H-NMR (DMSO-ds. 270MHz)

 $\delta = 3.82$ (s. 6 H. OCH₃)

= 7.03 (d. 2 H. Ha)

= 7.21 (d. 1 H. Hb)

 $=7.30\sim7.90$ (m. 13H. aromatic)



実施例2

等圧ロート、ジムロート型冷却器を備えた300 ml 三ツロフラスコを窒素雰囲気とし、PT-OMe 0.1615 g (25mmol) を入れた。これにCH₂Cl₂ 100mlを加えた。等圧ロートにはBBr₃ 8.4g (33mmol) の30 ml CH₂Cl₂ 溶液を仕込んだ。マグネットスターラ

ーチップで選押しながら約1時間かけてBBr,のCH,Cl,溶液を全量滴下した。その後、ウォーターバスにて40~50℃に加熱し、遠流下、6時間反応を続けた。反応に伴い白色不透明溶液であった系が淡紫色不透明溶液となった。反応混合物を放冷した後、多量の純水中に注ぎ、白色沈澱を吸引濾過により単離した。水洗後、100℃で約2時間減圧乾燥した。白色粉末7.11g(21mmol)を得た。

この白色粉末は融点が185 ℃,元素分析値は次の通りであった。

元素分析值

で C(%) K(% 例定値 84.55 4.48 理論値 85.18 5.36

(C: H: D2として)

また、第3図に示したこの結晶の赤外線吸収スペクトル及び第4図に示した「H-NMRスペクトルより、このものがPT-OH であることが同定された。

IR (Nujol)

 $\nu_{oB} = 3400 \text{cm}^{-3}$ (broad)

'H-NNR (DNSO-ds. 270MHz)

の通りであった。

元素分析值

で (%) H(%) 利定値 78.89 4.43 理論値 89.60 5.25

(C20H22O.として)

また、第5図に示したこの結晶の赤外線吸収スベクトルより、このものがPT-QAcであることが同定された。

· [R (Nujol)

 $\nu_{\rm c}=1760\,{\rm cm}^{-1}$

実施例 4

スパイラル型のかき混ぜ機、温度計、ガス吹き 込み口及び蒸留口のついた内容積100 mlの硬質が ラス製三口フラスコに、

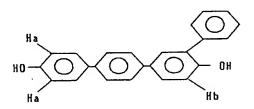
4, 4^{*}-ジアセトキシ-3-フェニル-p-ターフェニル (PT-0Ac) 8. 4496g(0. 02mol)

テレフタル酸

3.3226g (0.02mol)

パラアセトキシ安息香酸 3.6032g (0.02mol)を仕込み、フラスコをシリコンオイルのバスに入れガス吹き込み口から窒素ガスを吹き込みながらバスの温度を上げた。バスの温度が上昇し内容物

δ = 6.87 (d. 2 H. Ha) = 7.05 (d. 1 H. Hb) = 7.20~7.80 (m. 13H. aromatic) = 9.37 (s. 2 H. OK)



実施例3

ジムロート冷却器を備えた1 l フラスコを窒素 雰囲気とし、PT-OH 26.5g (78mmol), スルホラ ン 400ml、無水酢酸 200mlを仕込んだ。

オイルバスにより約160 ℃に加熱し、還流下 6時間反応を続けた。反応混合物を放冷した後、折出物を吸引濾過により単離した。エタノールで洗净後、80℃で約 2時間減圧乾燥した。白色結晶13、26g (31mmoi)を得た。

この白色結晶は融点が316 ℃、元素分析値は次

の温度が240 セ程度になると重縮合反応が始まり。 生成する酢酸が蒸留口から留出し始めた。これか ら約3時間かけて内容物の温度を300 でまで昇温 した。300 でになってさらに1時間たってから蒸 留口を真空器につなぎ、フラスコ内を次第に減圧 にして1メートル以下にした。1メートル以下に なってから、さらに1時間反応すると、フラスコ の中は極めて粘稠な液になったので。フラズコを バスから引き上げて冷却した。生成物が冷却固化 した後、フラスコを破壊して取り出した。得られ た生成物は淡褐色の不透明な芳香族ポリエステル であった。偏光顕微鏡で観察したところ172 で以 上で溶融異方性を有していた。又、熱変形温度は 162 t (JIS K7207 に準拠、18.5kgf/cml) であり、 240 ℃における溶融粘度は5.2 ×10 poiseであっ た。尚、溶散粘度はフローテスターにより100 kgf の荷重で顔定した。

実施例5.6

表1に示すように、芳香族ポリエステルの各構 成成分の組成を変えた他は、実施例1と同様の方 法で芳香族ポリエステルを合成した。得られた芳香族ポリエステルについて、実施例1と同様の方法でその液晶転移温度、熱変形温度および溶融粘度をそれぞれ測定した。結果を表1にまとめて示す。

(以下余白)

	HDT 砂嚢結反 (で) (poise)	162 5.2×10•	161 5, 4×10*	164 6.3×10*
敬語校移	(a)	172	174	180
	PAB	3.6032g (0.02mol)	7. 2064 g (0. 04mol)	10.8096g (0.06mol)
岩等	TPA	3, 3226 g (0, 02@ol)	3, 3226 g (0, 02col)	3. 3226 g (0, 02ao1)
	PT-DAC	8.4496 g (0,02mol)	8,4496g (0,02mol)	8,4496g (0,02mol)
		実施例4	実臨例 5	突脑侧 6

PT-Uhc: 4.4"-ジアセトキシ-3-フェニル-p-9 TPA:テレフタル酸 PAB:バラアセトキン安息香酸

(発明の効果)

本発明の化合物は、有機高分子化合物、例えばポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリカーボネート、液晶性樹脂等のモノマーとして使用され、高耐熱性、難燃性、耐溶剤性、耐候性その他化学的、物理的性質に優れた樹脂を与え、又その他の樹脂に添加して優れた化学的物理的の改良効果を発揮する。

また、本発明のポリエステルによれば、成型性 と耐熱性に優れたポリエステルを提供することが できる。

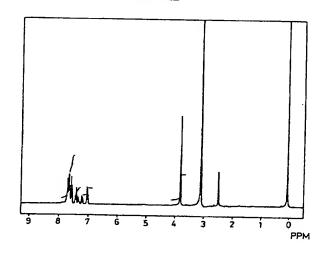
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル、第2図はその'H-NMRスペクトル、第3図は実施例2で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル、第4図はその'H-NMRスペクトル、第5図は実施例3で得られた化合物の赤外線吸収スペクトルである。

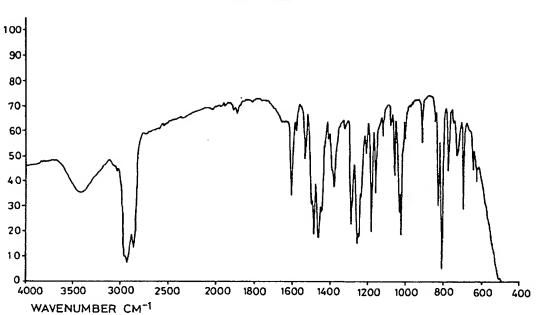
以上

代理人 弁理士 山本秀策

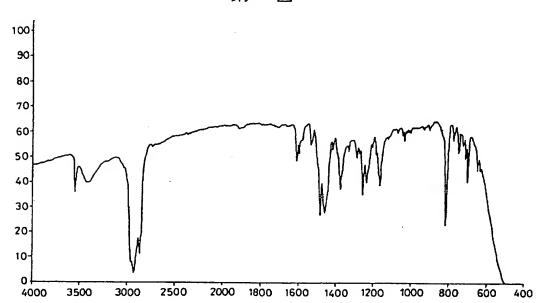
第2网

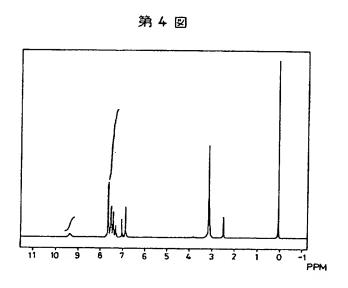


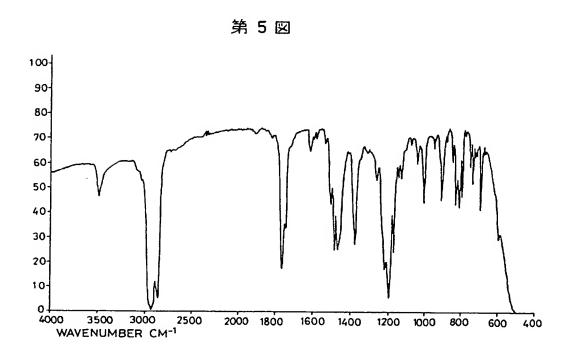












特開平2-212449 (11)

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³				識別記号	庁内整理番号
C 07 C 08		69/16 63/193		NMD C NNP B NPS A	8018-4H 6904-4 J 6904-4 J 6904-4 J
@発 明	明 君	音音	藤	寅之助	大阪府茨木市山手台5丁目17番21号
@発 明	月 老	角	町	博 記	大阪府茨木市大手町7番20号
@発 男	月 老	岸	本	大 志 郎	大阪府茨木市三島丘2丁目11番20号

Page Blank (uspto)